

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 678.5:621.793:620.172

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Юрченко А.А.

ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

Актуальность проблемы. Фурано-эпоксидные полимеры нашли применение в качестве связующих для композиционных материалов, предназначенных для защитных антикоррозионных покрытий на поверхности бетонных и стальных изделий и конструкций в строительной индустрии [1,2].

Цель исследования. Представляло интерес исследовать влияние структуры, параметров поверхностных свойств, гранулометрического состава дисперсных наполнителей на деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства (на примере внутренних напряжений) фурано-эпоксидных защитных покрытий элементов строительных конструкций.

В качестве полимерного связующего выбраны фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер ФАЭД, представляющий собой продукт термомеханического совмещения фурфуролацетонового мономера ФАМ и эпоксидиановых олигомеров ЭО (марок ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22) в массовом соотношении 1 : 1, а также смесь олигомеризованного ФАМ и ЭО (ФЭО).

Наполнителями служили минеральные (кварцевый песок – КП, каолин – КН, периклаз – ПК, карбонат кальция – КК) дисперсные наполнители и графит – ГР. Структурирующий агент – полиэтиленполиамин – ПЭПА. Модификатором полимерной матрицы для некоторых композиционных систем выбрана каменноугольная смола – КУС. Модификаторы поверхности дисперсного наполнителя – кислоты Льюиса (хлорид алюминия, железа, кобальта и др.) и полимеры из ряда полиацеталей (поливинилбутираль, поливинилбутиральфурфураль и др.). Отверждение фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера осуществляли по режиму: 20 °С – 24 ч., 60 °С – 2 ч, 80 °С – 6 ч.

Химическую природу поверхности наполнителей оценивали с помощью интегрального показателя «*pH* поверхности», определяемого по стандартной методике [3]. Кислотостойкость наполнителей определяли по ГОСТ 473.1-78 кипячением в 20 % серной кислоте. Гранулометрический состав и средней диаметр эквивалентной сферы $d_{эс}$ частиц наполнителей определяли методами седиментации, ситового анализа [3] и оптической микроскопии [4]. Модуль упругости Юнга E и коэффициент Пуассона μ полимерных композитов определяли по стандартной лабораторной методике [3]. Модули сдвига G оценивали по известным соотношениям [5].

Оценка максимального размера частиц R_{\max} (мкм), соответствующего связным дисперсным системам, для группы исследованных наполнителей проводилась по известной методике в рамках модели Ребиндера–Щукина–Марголяна с учетом истинной плотности ρ (кг/м³), дальности действия молекулярных сил h_c (примерно 0,3 нм), константы Гаммакера A (для частиц с гладкой поверхностью $A = 10^{-20}$ Дж) [6]:

$$R_{\max} = \sqrt{\frac{A}{12 \cdot \rho \cdot g \cdot h_c^2}}.$$

Значение R_{\max} для исследованных дисперсных наполнителей находится в пределах 450–540 мкм, т.е. анализируемые системы относятся к группе высокодисперсных связных порошков, обладающих способностью к агрегируемости [7].

Сила молекулярного притяжения между частицами наполнителя F_c (Н) в первом приближении определяется степенью дисперсности $F_c = A \cdot R / (12 \cdot h_c^2)$ и для интервала диаметров частиц 0,1–500 мкм находится в пределах: $(0,463 \cdot 10^{-9} - 2,314 \cdot 10^{-6})$ Н.

Прочность дисперсной системы σ_o , связанная с силами притяжения частиц друг к другу, – $\sigma_o \approx F_c / R^2$ [6] – (аутогезией, отождествляемой с прочностью порошка при растяжении, т.е. прочностью на разрыв) для исследованных материалов варьируется в диапазоне 185,5–0,037 кПа.

Величина σ_n , характеризующая нормальное напряжение, при отсутствии дополнительной нагрузки – $\sigma_n \approx \rho \cdot g \cdot R$ [6] – определяется только весом исследованных наполнителей, и находится в пределах: 0,001325–6,625 Па.

В соответствии с критерием связности дисперсных систем [6], видно, что $\sigma_o \gg \sigma_n$, т.е. в анализируемых дисперсных материалах преобладает сцепление частиц за счет поверхностных сил.

Несмотря на достаточную приближенность и простоту интегральным показателем активности (реакционной способности) сложного химического состава поверхности дисперсных наполнителей служит его pH (табл. 1), влияющая на смачиваемость, состав межфазного слоя, характер направленности и кинетику реакций структурирования ФАЭД и ФЭО и в конечном итоге на комплекс свойств фурано-эпоксидных композитов. Знание этого параметра позволяет оценить количество кислотных (C_n) и основных ($C_{он}$) центров (реакционных центров Бренстеда) на поверхности исследованных наполнителей (табл. 1).

Таблица 1 – Некоторые свойства поверхности исследованных наполнителей

Наименование показателя	КП	КПМ _к	КПМ _А	КН	ПК	КК	ГР
pH поверхности наполнителя	7,8	6,7	7,4	4,5	7,6	9,5	7,5
pOH поверхности наполнителя	6,2	7,3	6,6	9,5	6,4	4,5	6,5
$C_n 10^9$, моль/г	1,6	19,9	4,0	3162	2,5	0,032	3,2
$C_{он} 10^8$, моль/г	6,3	0,5	2,5	0,003	4,0	316,2	3,2
Кислотостойкость, %	97	96	96	95	92	-	98

Примечание: КПМ_к, КПМ_А – КП, модифицированный кислотами Льюиса и полиацетатами соответственно.

Как видно из табл. 1, на поверхности дисперсных наполнителей имеется значительное количество кислотных и основных центров Бренстедовского типа, зависящих от типа системы и определяющих физико-химическое состояние поверхности и ее активность по отношению к ФАЭД и ФЭО. В основном приведенные данные совпадают с экспериментальными результатами по определению содержания центров адсорбции (РЦА) на поверхности минеральных наполнителей спектрофотометрическим методом [8].

Все исследованные наполнители (кроме КК) обладают достаточно высоким уровнем кислотостойкости (табл. 1)

Для исходного КП pH поверхности составляет 7,8 что позволяет говорить о высокой полярности силанольных групп $SiOH$, содержащих полимолекулярный слой воды на поверхности наполнителя.

Модификация КП кислотами Льюиса (хлоридами алюминия, железа, кобальта и др.) приводит, по-видимому, к тому, что на поверхности возрастает возможность образования кислотных центров Льюиса и формируются координационно-ненасыщенные катионы металлов (особенно при повышенных температурах), способные акцептировать электронную пару.

Учитывая тот факт, что pH фурфуролацетоновых мономеров ФА и ФАМ (основных ингредиентов ФАЭД и ФЭО) имеют соответственно значение 4,2 и 4,65, а pOH 9,8 и 9,35 (т.е. концентрация в кислотных C_n и основных $C_{он}$ центров в мономере ФА составляет $6,309 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1,585 \cdot 10^{-10}$ моль/л, а в мономере ФАМ $2,239 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $4,457 \cdot 10^{-10}$ моль/л соответственно) то в рамках электростатического взаимодействия следовало бы ожидать формирования более прочного межфазного слоя в композитах с наполнителями, обладающими основными свойствами (например, КК), менее прочного межфазного слоя у композитов с кислотными дисперсными системами (например, КН). Однако экспериментальные исследования не выявляют четкой корреляции в этом вопросе.

Из группы исследованных наполнителей только КК и КН, являясь малорастворимыми продуктами, в воде (например, при длительной эксплуатации в водных средах) способны диссоциировать на ионы и переходить в раствор: КК является солью, а КН в составе содержит гидратированный оксид алюминия $Al(OH)_3$. В результате анализа параметров растворимости PP [9–11] данных веществ – для $CaCO_3$ PP составляет $4,8 \cdot 10^{-9}$, а для $Al(OH)_3$ – $5,11 \cdot 10^{-33}$, очевидно, что с поверхности КК (учитывая в первом приближении, что активности ионов равны их концентрациям) в раствор переходит ионов $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 6,93 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а $Al(OH)_3$ ввиду ничтожности PP практически не диссоциирует на ионы.

Как видно из табл. 2, гранулометрический состав исследованных наполнителей (фракция менее 125 мкм) примерно одинаков, имеет бимодальный характер (кроме КК): для исходного и модифицированного КП, а также ПК первый пик находится в интервале 5–10 мкм; для КК – 10–20 мкм; для КН – 20–30 мкм; второй пик для дисперсных систем находится в диапазоне 50–125 мкм. Обработка КП в процессе совместного помола с кислотами Льюиса и полиацетатами несколько смещают распределение частиц по размерам в область более низких значений, не изменяя характер кривой распределения.

В связи с тем, что строительные изделия и конструкции с защитными фурано-эпоксидными покрытиями в процессе изготовления и эксплуатации испытывают как краткосрочные, так и долговременные нагрузки (напряжения), то возникает необходимость проанализировать различные варианты возникновения напряжений в полимерном покрытии.

Таблица 2 – Гранулометрический состав систем (фракция менее 125 мкм)

Размер частиц, мкм	КП	КПМ _к	КПМ _а	КН	КК	ПК
– менее 1,5	1,9	2,6	2,8	13,7	0	0,5
– 1,5–3,0	1,7	2,2	2,4	8,7	0	1,2
– 3–5	3,0	4,1	3,8	0	7	3,1
– 5–10	20,7	25,8	23,7	7,4	18	15,8
– 10–20	10,7	12,5	11,7	15,9	28	8,5
– 20–30	13,0	10,5	11,2	19,7	21	10,3
– 30–50	16,6	13,7	15,2	0	12	25,6
– 50–125	32,4	28,6	29,2	34,5	14	35,0

Примечание: КПМ_к, КПМ_а – кварцевый песок модифицированный кислотами Льюиса и полиацетатами («сухая» технология) соответственно.

В качестве примера для анализа выбраны следующие фурано-эпоксидные (наполненные и ненаполненные) композиционные материалы: 1 – ФАЭД-50(20) + ПЭПА; 2 – ФАЭД-50(20) + ПЭПА + КП; 3 – ФАЭД-50(20) + КУС + ПЭПА; 4 – ФАЭД-50(20) + КУС + ПЭПА + КП. Основой (субстратом) могут быть как бетонные, так и металлические основания. В данном варианте анализа в качестве основы выбраны – металлические (стальные) изделия и конструкции.

В случае возникновения напряжений в полимерном покрытии, которые проявляются вследствие нагружения основы (субстрата), в плоскости адгезионного контакта на границе раздела «покрытие–основа» возникают касательные напряжения, приводящие к адгезионному разрушению фурано-эпоксидного покрытия. Максимальные касательные напряжения τ_{\max} на границе раздела фаз (рис. 1) можно оценить по соотношению [12,13]:

$$\tau_{\max} = p \frac{L}{E_o \cdot k} thkl,$$

где коэффициенты L и k являются функциями, зависящими от модуля упругости покрытия E_n .

$$L = 2 \frac{\frac{G_o \cdot G_n}{H \cdot h}}{\frac{G_o}{H} + \frac{G_n}{h}}; \quad k^2 = L \left(\frac{1}{E_o \cdot H} + \frac{1}{E_n \cdot h} \right),$$

где E_o , E_n – модули упругости стальной основы и фурано-эпоксидного покрытия соответственно, МПа; G_o , G_n – модули сдвига субстрата и полимерного покрытия, МПа; $2H$, h – толщины основы и полимерного покрытия, м; $2l$ – длина покрытия, м; p – нагрузка, прикладываемая к стальной основе (варьировалась в пределах 1–10 МПа).

Анализ данных рис.1 показывает, что τ_{\max} в некоторой мере зависит от типа полимерного композита, а, следовательно, и модуля упругости покрытия E_n . Уровень τ_{\max} исследованных систем достаточно невысок, не превышает 0, 25 МПа. Снижая модуль упругости фурано-эпоксидного покрытия (т.е. «эластифицируя» полимерную матрицу различными модификаторами, например КУС), можно уменьшить касательные напряжения, воздействие которых, как правило, приводит к отслоению полимерного покрытия, и позволяет увеличить его прочностные, деформационные и эксплуатационные характеристики.

Зависимость для оценки максимальных нормальных напряжений в полимерном покрытии σ_n , возникающих при краткосрочном или постоянном нагружении стальной основы (рис. 2) имеет вид [12]:

$$\sigma_n = p \frac{L}{E_o \cdot k^2 \cdot h} \left(1 - \frac{1}{chkl} \right).$$

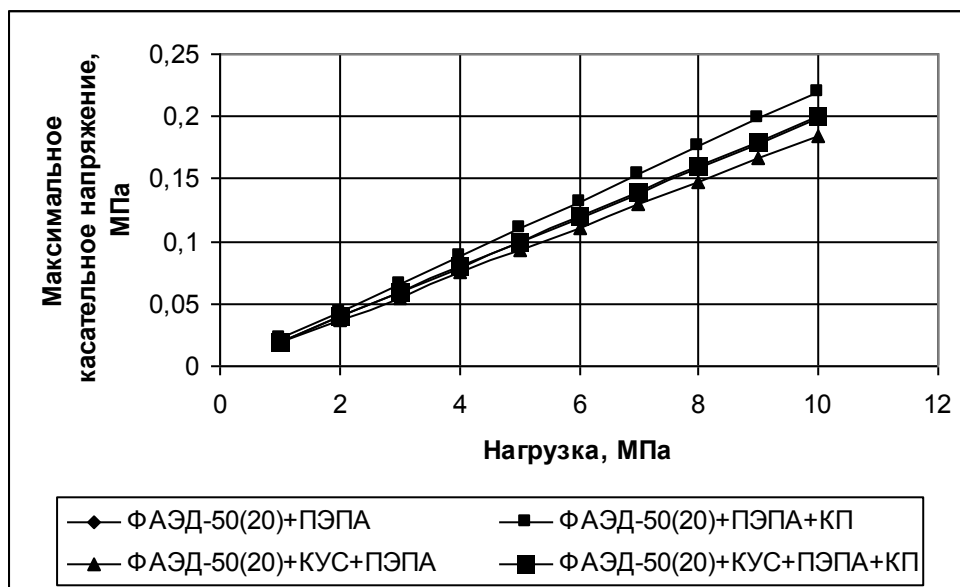


Рисунок 1 – Зависимость τ_{\max} для исследованных композитов при различных уровнях нагрузки стальной основы

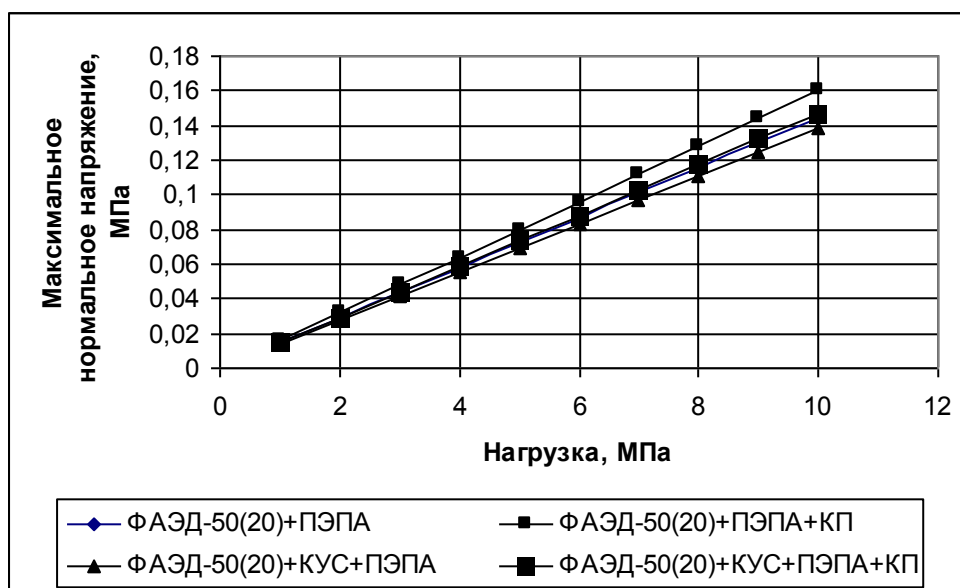


Рисунок 2 – Зависимость σ_n для фурано-эпоксидных покрытий от уровня внешнего воздействия

Как видно из рис. 2, уровень максимальных нормальных напряжений σ_n в исследованных фурано-эпоксидных покрытиях в среднем на 25 % ниже τ_{\max} и также зависит от типа полимерного композита.

Уровень максимальных нормальных напряжений σ в стальной основе под фурано-эпоксидным покрытием (табл. 3) можно определить из соотношения [13]:

$$\sigma = p \left(1 - \frac{L}{E_o \cdot k^2 \cdot H} \left(1 - \frac{1}{chkl} \right) \right)$$

Анализ данных, представленных на рис. 1–2 и табл. 3, показал, что, снижая модуль упругости фурано-эпоксидного покрытия E_n , можно уменьшить также σ_n , которые, как правило, вызывают его коге-

зионное разрушение. Повышение модуля упругости исследованных полимерных покрытий в результате введения в состав композитов дисперсных наполнителей (например, КП) в некоторой мере снижает уровень нормальных напряжений σ в стальной основе. Таким образом, данный факт необходимо учитывать при проектировании стальных элементов конструкций и изделий строительного назначения с фурано-эпоксидными покрытиями.

Таблица 3 – Максимальные нормальные напряжения под полимерным покрытием

Композит	Значение σ (МПа) при нагрузке p (МПа)				
	1	3	5	7	10
ФАЭД-50(20) + ПЭПА	0,990	2,970	4,950	6,930	9,900
ФАЭД-50(20) + ПЭПА + КП	0,987	2,961	4,935	6,909	9,870
ФАЭД-50(20) + КУС + ПЭПА	0,989	2,967	4,945	6,923	9,870
ФАЭД-50(20) + КУС + ПЭПА + КП	0,988	2,964	4,940	6,916	9,880

Полимерное покрытие может также «разгружать» стальную основу и тем самым повышать ее несущую способность и долговечность. Т.е., при проектировании строительных систем «стальная основа – фурано-эпоксидное покрытие» необходимо стремиться к оптимальному сочетанию, чтобы полимерное покрытие, с одной стороны, повышало несущую способность стальной основы, а с другой стороны – не испытывало критических нагрузок и деформаций, приводящих к нарушению сплошности исследованных покрытий, а, следовательно, и к потере их функциональных (защитных антикоррозионных) свойств.

Регулируя параметры технологического процесса формирования фурано-эпоксидного покрытия (рецептуру, температуру и время структурирования ФАЭД и ФЭО, порядок совмещения ингредиентов композиционной системы и др.) можно достичь как скачкообразного, так и плавного изменения градиента модуля упругости системы по толщине исследованных покрытий. В случае скачкообразного изменения модуля упругости слоев на границе раздела «полимерное покрытие – субстрат» при нагружении стальной основы возникают значительные касательные напряжения, которые, как правило, приводят к отслоению верхнего слоя фурано-эпоксидного покрытия. Поэтому при формировании покрытия целесообразно, чтобы модуль упругости элементов покрытия по его толщине изменялся монотонно. Т.е., целесообразно для данных случаев формировать так называемые градиентные покрытия. С технологической точки зрения для фурано-эпоксидных композитов данный подход является приемлемым.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено существенное влияние структурно-реологических свойств (параметры связности – несвязности дисперсных систем), химической природы поверхности (наличие и концентрация кислотно-основных Бренстедовских центров), гранулометрического состава исследованных дисперсных наполнителей (КП, КН, ПК, КК, ГР) на деформационно-прочностные (внутренние напряжения) характеристики фурано-эпоксидных полимерных материалов.

Таким образом, проведенный комплекс исследований свойств дисперсных наполнителей и фурано-эпоксидных композиций, содержащих анализируемые дисперсные системы, позволяет рекомендовать разработанные фурано-эпоксидные композиционные материалы для защиты строительных изделий и конструкций на металлической основе.

Литература

1. Алимухамедов М.Г. Фурановые соединения как мономеры для получения полимеров (обзор) // Пласт.массы.–1995.– №3.– С. 3–5.
2. Алимухамедов М.Г. Современное состояние и пути развития синтеза поликонденсационных фурановых олигомеров (обзор) // Пласт. массы.– 1995.–№6.– С. 3–11.
3. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред.П.Г. Бабаевского.– М.: Химия, 1980.– 256 с.
4. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии.– М.: Химия, 1979. – 232 с.

5. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина.–М.: Химия, 1976.– 415 с
6. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков.– М.: Химия, 1992. – 256 с.
7. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы.– М.: Химия, 1980.– 320 с.
8. Комохов П.Г., Шангина Н.Н. Конструирование композиционных материалов на неорганических связующих с учетом активных центров поверхности наполнителя // Вестник отделения строительных наук РАСХН.–1996. № 1.– С. 31.
9. Недилько С.А., Попель П.П. Общая и неорганическая химия: Сборник задач.– К.: Вища школа.– 1988.– 256 с.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп.– М.: Химия, 1978.– 392 с.
11. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.Н. Камышова и др.; Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высш. школа, 2003.– 255 с.
12. Уманский Э.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий // Косм. Исследования на Украине.–1975.– Вып 6.– С. 58–64.
13. Долгов Н.А. Влияние модуля упругости покрытия на работоспособность системы основа – покрытие // Проблемы прочности.– 2002.–№ 2.– С. 66–72.

УДК 678.5:621.793:620.172

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Юрченко Г.О.

ФУРАНО-ЕПОКСИДНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ІНДУСТРІЇ

В статті наведені експериментальні данні про структурні, поверхневі властивості та гранулометричний склад дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, каолін, периклаз, карбонат кальцію, графіт) та проаналізовано їх вплив на деформаційно-міцнісні властивості фурано-епоксидних композиційних покриттів.

Rassokha O.M., Cherkashyna G.M., Yurchenko G.O.

FURANE-EPOXIDE COVERS FOR BUILDING MATERIALS INDUSTRY

The experimentally obtained data of structural, surface properties and granulometric containing of disperse-type fillers (quartz sand, caolyne, peryklaz, calcium carbonate, graphite) were presented and their influence on mechanical properties of furane-epoxide covers was analyzed.